

DERWENT-ACC-NO: 1976-13622X

DERWENT-WEEK: 197608

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyesters prod. catalysts - comprising  
titanium and  
cobalt salts

PATENT-ASSIGNEE: TORAY IND INC[TORA]

PRIORITY-DATA: 1974JP-0071595 (June 22, 1974)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 51000595 A	January 6, 1976	N/A
000 N/A		
JP 80005531 B	February 7, 1980	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): C08G063/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 51000595A

BASIC-ABSTRACT:

Polyesters are prepd. by reacting glycol with terephthalic acid in more than 1.24, pref.1.6-2.4 molar ratio. The catalyst comprises titanitic acid,  $TiF_4$ , Ti oxalate and cobalt cpd., chloride, fluoride, hydroxide, acetate, etc. The catalytic activity is high and the prods. are colourless.

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A02-A06; A02-A06B; A05-E04A;



特 許 願 (I)

49.6.22

昭和 年 月 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発 明 の 名 称  
ポリエステル<sup>特</sup>の製造方法
2. 発 明 者  
エヒメケンイヨグンマヤチヨウフイ  
住 所 愛媛県伊予郡松前町筒井 1451  
氏 名 ヲサカ ジ  
小 関 勝 治 (外 2 名)
3. 特 許 出 願 人  
郵便番号 1003-□□  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地  
名 称 (315) 東 レ 株 式 会 社  
代表取締役 藤 吉 次 英
4. 代 理 人  
郵便番号 1003-□□  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地  
氏 名 東 レ 株 式 会 社 内  
(〒100-0011)  
(65603) 藤 田 敏 雄
5. 添付書類の目録  
(1) 明 細 書 1 通  
(2) 願 書 の 別 本 1 通  
(3) 要 領 書 1 通  
同時出願の特許願付に添付した委任状を使用する

明 細 書

1. 発 明 の 名 称  
ポリエステル<sup>特</sup>の製造方法
2. 特 許 請 求 の 範 囲  
テレフタル酸とグリコールとを主な出発原料とするポリエステルの製造において、エステル化反応時の酸成分に対するグリコール成分のモル比を<sup>以上</sup>1.24とし、かつチタン酸、フッ化チタン酸、シユウ酸チタン酸あるいはそれらの塩から選ばれた少なくとも1種のチタン化合物およびコバルト化合物を存在させることを特徴とするポリエステルの製造方法。
3. 発 明 の 詳 細 な 説 明  
本発明はポリエステルの製造方法、特にポリエステルの製造においてエステル化条件と特定のチタン化合物を含む触媒群との組合せによるポリマ着色の積極的な防止方法に関する。  
ポリエステル製造において使用するチタン化合物は高活性なエステル化触媒として従来より数多く提案されている。

⑭ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 51-595

⑬公開日 昭51.(1976) 1. 6

⑫特願昭 49-71595

⑫出願日 昭49.(1974) 6.22

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 6578 4A

7195-45  
7195-45  
7195-45

⑫日本分類

266D12  
266D101.1  
266D101.2  
1391G11

⑫Int.Cl?

C08G 63/22  
C08G 63/3411  
B01J 2/06

しかるに特にエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルに対してチタン化合物は例外なくポリマを着色し、あまり実用されていないのが実情であつた。

ところでチタン化合物によるポリエステルの着色はその防止方法として例えばテレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化終了後、触媒として使用したチタン化合物をリン化合物で完全に失活させ、しかる後適当な触媒を使用して重合させる方法(特開昭48-43790)が知られている。

この点本発明者等もチタン化合物を使用した場合に必要十分な量のリン化合物を重合直前に加えることでチタン化合物による着色の脱色が軽減することを認めているが、あくまでも着色の軽減にとどまり、チタン化合物を使用しないポリエステルにくらべて明らかにポリマ色調が劣ることもまた認めるところである。

本発明者等はポリエステル製造、就中直接重合法におけるエステル化反応に対して高活性なチタ

ン化合物を使用した場合のポリマ色調を積極的に改良するためかねてより検討中のところ、エステル化条件と特定のチタン化合物を含む触媒群との組合せが特に効果的であることを見出し、本発明に至つた。

すなわち、本発明はテレフタル酸とグリコールとを主な出発原料とするポリエステル製造において、エステル化反応時の酸成分に対するグリコール成分のモル比を1.24以上とし、かつチタン酸、フッ化チタン酸、シウ酸チタン酸あるいはそれらの塩から選ばれた少なくとも1種のチタン化合物およびコバルト化合物を存在させることを特徴とするポリエステルの製造方法を提供するものである。

本発明方法はまずテレフタル酸とエチレングリコールあるいはブタンジオール-1,4で代表されるグリコールとのエステル化反応において酸成分に対するグリコール成分のモル比を1.24以上、好ましくは1.6~2.4とする必要がある。

すなわち、この場合のエステル化反応は粉体の

テレフタル酸と液体のグリコールとを混練反応させる、いわゆる不均一反応であり、しかも高温下で長時間を必要とするためポリエステルの着色が起り易く、特にチタン化合物共存下ではその傾向が大であつた。

ここに於いて、本発明者等はエステル化反応時の酸成分に対するグリコール成分のモル比を1.24以上にするとチタン化合物共存下においてもポリマ着色を抑制するのに効果的であることを見出したものであつて、モル比1.24未満では触媒として高活性なチタン化合物を使用する限り、他に如何なる手段をこらしてもポリマ着色の防止ができないのである。

なおここでいう酸成分とは未反応のテレフタル酸であり、そしてグリコール成分とは未反応のグリコールとエステル中のグリコール成分との総和である。

ついでチタン化合物はチタン酸、フッ化チタン酸、シウ酸チタン酸、あるいはこれらの塩の少なくとも1種が使用される。

これらのチタン化合物はいずれもエステル化触媒、重合触媒として作用するが、特にエステル化触媒として高活性を示すため通常エステル化前に添加される場合が多い。エステル化後(重合前)に添加する場合にも有効であるのはもちろんである。

添加量としては0.05重量%以下、望ましくは0.005~0.03重量%である。

更にコバルト化合物は例えば塩化物、フッ化物、水酸化物、酢酸塩等であり、チタン化合物の場合と同様エステル化前またはエステル化終了後に添加される。

添加量としては0.08重量%以下、望ましくは0.001~0.05重量%である。

要するに本発明の特徴とするところはポリエステルの製造において、エステル化時の酸成分に対するグリコール成分とのモル比と特定のチタン化合物およびコバルト化合物からなる触媒群との組合せにあり、この点いずれが欠けても白色度の優れたポリエステルを得ることができないのである。

なお本発明におけるポリエステルはテレフタル酸およびグリコールを主な出発原料として得られるポリエチレンテレフタレートあるいはポリテトラメチレンテレフタレートのようなポリエステルであるが、少量のイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、安息香酸、ブタンジオール-1,4、ペンタンジオール-1,5、ヘキサジオール-1,6、ネオペンチルグリコール、ジクロヘキサジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ステアリルアルコールなどの共重合成分、あるいはその他の添加剤、変性剤、触媒等を含んでいてもよい。

またエステル化反応および重合反応についても上記したような本発明の要件が満たされる限り、他は従来公知の反応条件を適用すること、あるいは各種アミン、アルカリ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩のような軟化点防止剤、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムのような重合触媒、無機微粒子、シリコンのような滑性付与剤等

を添加することは何ら支えない。

以上述べた様に本発明はポリエステル製造においてエステル化反応時の酸成分に対するグリコール成分のモル比と特定のチタン化合物およびコバルト化合物からなる触媒群との組合せにその特徴があり、本発明に従えばポリエステル製造において触媒活性の優れたチタン化合物を使用するため反応時間が大巾に短縮できるのは勿論、特にチタン化合物を使用したとき如何にしてもさけ得なかつたポリマ着色が改善できる等その効果は著しい。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

なお本実施例中における部はすべて重量部で示し、また色調は測色色差計によるL、a、bで表わした。L値が高く、b値が低いもの程白色度はよい。

#### 実施例 1

テレフタル酸 (TPA) 86部、エチレングリコール (EG) 41.8部 (酸成分とグリコール成分のモル比1.30) をオートクレーブに仕込み第1表に示すチタン化合物0.02部および塩化コバルト

#### 実施例 2

TPA 57.3部、EG 2.66部および実施例1に準じる方法で得られたエステル化反応生成物 (BHT) 35.4部をシユウ酸チタンカリ ( $K_2TiO_3(O_2H_2) \cdot 2H_2O$ ) 0.02部および塩化コバルト0.04部を触媒として240℃、1.5kg/cm<sup>2</sup>でエステル化しつつ実施例1と同一条件で重合した。エステル化時間およびポリマ色調は第2表のとおりである。

第 2 表

エステル化時間	ポリマ色調		
	L	a	b
3:20	701	-1.5	-2.4

#### 比較実施例 1

実施例1におけるチタン化合物として第3表のようなテトラアルキルチタネートを0.02部用いた他は同一条件でエステル化および重合をおこなった。エステル化時間およびポリマ色調は第3表のとおりで白色度のすぐれたポリマは得られなかつた。

特開 昭51-595 (3)

0.04部を添加し1.5kg/cm<sup>2</sup>、240℃でエステル化する。ついでSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.03部、リン酸0.05部、TiO<sub>2</sub> 0.5部を添加し285℃、1mmHg以下の高真空で縮重合しOPF溶媒による極限粘度が0.63~0.67のポリマを得た。

一方チタン化合物と塩化コバルトを添加しないものをブランクとして同一条件でエステル化および重合した。各々のエステル化時間およびポリマ色調は第1表のとおりでTiとCoを併用することによりエステル化時間を短縮しかつポリマ色調を向上できることがわかる。

第 1 表

チタン化合物	エステル化時間	ポリマ色調		
		L	a	b
K <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	4:52	705	-1.4	-2.8
Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	4:49	703	-0.7	-2.5
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	4:38	709	-1.2	-3.0
K <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4:29	710	-0.9	-2.9
K <sub>2</sub> Ti(O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4:33	705	-0.6	-2.7
なし	6:12	698	0.2	-1.1

た。

第 3 表

チタン化合物	エステル化時間	ポリマ色調		
		L	a	b
テトラブチルチタネート	4:30	681	-0.9	2.8
テトラプロピルチタネート	4:47	67.9	-1.1	3.1
テトラステアシルチタネート	4:56	68.5	-1.0	2.9
エチレングリコールチタネート	4:27	67.0	-0.8	3.5

#### 比較実施例 2

TPA 86部、EG 35.4部 (酸成分に対するグリコール成分のモル比1.1) をシユウ酸チタンカリ ( $K_2TiO_3(O_2H_2) \cdot 2H_2O$ ) 0.02部を触媒として1.5kg/cm<sup>2</sup>、240℃でエステル化し実施例1と同一条件で重合した。エステル化時間およびポリマ色調は第4表のとおりで白色度のすぐれたポリマを得ることはできなかつた。

第 4 表

エステル化時間	ポリマ色調		
	L	a	b
4:50	687	-0.5	1.8

## 比較実施例 3

実施例 1 において  $\text{OoO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を添加しない以外は全く同一の条件でエステル化および重合を行なった。エステル化時間およびポリマ色調は第 5 表のとおりで白色度のすぐれたチップは得られなかった。

第 5 表

チタン化合物	エステル化時間	ポリマ色調		
		L	a	b
$\text{K}_2\text{TiO}_4$	4:50	69.2	-1.2	3.2
$\text{Na}_2\text{TiO}_4$	4:52	68.9	-0.4	3.8
$\text{K}_2\text{TiF}_6$	4:32	69.5	-0.6	2.5
$\text{K}_2\text{TiO}(\text{O}_2\text{C})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4:30	69.9	-1.1	2.8
$\text{K}_2\text{Ti}(\text{O}_2\text{C})_4$	4:35	69.0	-0.5	3.1

## 6. 前記以外の発明者

住 所 エヒケンイロダンマサチヨウフイ  
愛媛県伊予郡松前町筒井 1451

氏 名 シン グ ヲ ヒコ  
新 宮 康 彦

エヒケンイロダンマサチヨウフイ  
愛媛県伊予郡松前町筒井 1415

タ ナ カ ミ チ ヒコ  
田 中 三 千 彦

特許出願人 東レ株式会社